

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑯ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭63-193886

⑯ Int. Cl.
B 41 M 5/26

識別記号
C-7265-2H

⑯ 公開 昭和63年(1988)8月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑯ 発明の名称 感熱転写記録媒体

⑯ 特願 昭62-25487

⑯ 出願 昭62(1987)2月5日

⑯ 発明者 腹塙国博 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑯ 発明者 阿部 隆夫 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑯ 出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
⑯ 代理人 弁理士 福村直樹

明細書

1. 発明の名称

感熱転写記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に、剥離層と熱軟化性層とが少なくとも一層づつ設けられ、かつ該熱軟化性層の少なくとも1層の27°Cにおける破断伸度が、70-200%の範囲内にあることを特徴とする感熱転写記録媒体。

(2) 前記熱軟化性層が、水系塗布により形成されてなる前記特許請求の範囲第1項に記載の感熱転写記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は感熱転写記録媒体に関する。さらに詳しくは、本発明は、表面の平滑性が低い被転写媒体についても良質な印字を形成させることができ感熱転写記録媒体に関する。

[従来技術]

感熱転写記録媒体（感熱転写用インクリボン）

は、基本的に、シート状の支持体上に、熱溶融性物質に着色剤を分散させてなる熱溶融性インク層が形成されてなる構造を有し、この感熱転写記録媒体のインク層を被転写媒体（一般には紙）に重ねた状態で感熱転写記録媒体の支持体側からサーマルヘッドにより加熱し、溶融したインク層を被転写媒体に転写することで、加熱部位に応じたインク像を形成させるものである。

感熱転写記録媒体を用いて、平滑性の高い被転写媒体へは良好な印字が行なうことができるが、平滑性の低い被転写媒体を用いた場合には印字品質が著しく低下するとの問題がある。

この問題は、最も広範に使用されている被転写媒体である紙を使用する場合に、特に問題となる。即ち、平滑性の高い紙はむしろ特殊であり、通常の紙は繊維の絡み合いにより、かなりの凹凸を有している。たとえば、ベック平滑度が10秒程度であるラフペーパーにおいては、凸部頂上から凹部最深部迄が10μm以上の部分が数多くある。

このような紙に感熱転写記録媒体を用いて感熱転

による印字を行なうと、印字濃度が低かったり、印字の一部が欠けたりして、品質の高い印字を行なうことができない。

一方、感熱転写記録媒体の表面平滑性の低い被転写紙に対する印字品位の向上を図るために、インク層と支持体との間に剥離層と呼ばれる層を介在させる方法が採られている（特開昭59-224392号、同60-97888号、同60-187593号、同60-183192号、同60-185488号などの公報参照）。

しかしながら、本発明者の検討によると、これら多層構成を採る感熱転写記録媒体を用いてもラフペーパーに対して良好な印字品質を与えることはできないことが判明した。

すなわち、上記の公報等に記載されている発明は、多層構成でありながら、インク層自体の構成は、単層構造を有するものと同一の思想に基づいてなされたものであり、剥離層等を介することによりインク層の剥離性は向上することがあるものの、粗面に対するインク層の定着性は、従来の単層のものと何等変ることがないので、インク層が

した結果、インク層の支持体からの剥離性およびインク層の破断伸度がラフペーパー対応性に影響を与える重要な因子であることを見出した。

したがって、本発明の感熱転写記録媒体は、支持体上に剥離層と熱軟化性層とを少なくとも一層づつ有し、かつ熱軟化性層の破断伸度が特定の範囲内にある。

支持体

本発明の感熱転写記録媒体の支持体は、耐熱強度を有し、寸法安定性および表面平滑性の高いことが望ましい。

その材料としては、例えば普通紙、コンデンサー紙、ラミネート紙、コート紙等の紙類、あるいはポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド等の樹脂フィルム類、紙と樹脂フィルムとの複合体およびアルミ箔等の金属シート等がいずれも好適に使用される。

支持体の厚さは、良好な熱伝導性を得る上で、通常の場合、50μm以下であり、本発明において

ラフペーパー表面の凸部あるいは、その近傍にのみ付着して、その結果、転写移行する層のボイド率が高くなりラフペーパーに対して良好な品質の印字を行なうことができなかつた。

[発明の目的]

この発明は前記事情に基づいてなされたものである。

すなわち、この発明の目的は、表面平滑性の優れた被転写紙は勿論のこと、表面平滑性の悪い被転写紙に対しても高品質の印字を実現することができる感熱転写記録媒体を提供することである。

[前記目的を達成するための手段]

前記目的を達成するためのこの発明の構成は、支持体上に、剥離層と熱軟化性層とが少なくとも一層づつ設けられ、かつ該熱軟化性層の少なくとも1層の27°Cにおける破断伸度が、70~200%の範囲内にあることを特徴とする感熱転写記録媒体である。

本発明者はラフペーパーに対して良好な印字を行なうために必要なインク層の特性について検討

は、特に1.5~15μmの範囲内にあるものを用いることが好ましい。

また、本発明において、支持体の表面の構成は任意であり、支持体がスティッキング防止などを目的とするバッキング層を有していてもよい。

剥離層

この支持体上に少なくとも一層の剥離層を有する。剥離層は、支持体上に二層以上建設することもできるが、本発明においては、剥離層が一層であることが好ましい。

この剥離層は、通常は、熱溶融性物質と熱可塑性樹脂とを含み、このうち、熱溶融性物質の有する属性が支配的になる層であって、主に熱軟化性層と支持体との接着力を調節するとの作用を有する層である。

熱溶融性物質および熱可塑性樹脂は、通常のものを使用することができる。さらに、後述の熱軟化性層を製造する際に用いる熱溶融性物質および熱可塑性樹脂を使用することが好ましい。

特に本発明においては、熱溶融性物質として

は、融点が40℃以上（好ましくは40～150℃の範囲内）のワックス類を使用することが好ましく、また熱可塑性樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル系共重合体を使用することが好ましい。

剥離層中の熱溶融性物質の含有率は、この層を形成する熱可塑性樹脂と熱溶融性物質との合計重量に対して、通常は、50重量%以上（好ましく50～97重量%の範囲内）である。

この剥離層中には、着色剤を含有させができるが、基本的には着色剤を後述の熱軟化性層に含有させる方が好ましい。

その他、剥離層には、ポリオキシエチレン類含有化合物、無機あるいは有機微粒子（金属粉、シリカゲルなど）、オイル類（アマニ油、鯨油など）を添加することもできる。

剥離層の膜厚は、通常、0.5～4μmであり、好ましくは1.0～2.5μmである。

剥離層の100℃における粘度が、2～1000cpsの範囲内になるように各成分の配合量および成分の種類等を調整するのがよい。

本発明においては、この熱軟化性層のうち、少なくとも一層の27℃における破断伸度が70～200%の範囲内にある。

熱軟化性層の破断伸度を上記範囲内にすることにより、被転写紙の表面に凸部と凸部との間に均一な熱軟化性層の皮膜が形成され、表面平滑度の低い被転写紙に対して良好な品位の印字を行なうことができるようになる。したがって、破断伸度が10%より低いと、被転写紙表面の凸部間で熱軟化性層が切断されるのでボイド率が上昇し、印字された文字は印字濃度が不充分であったり、像の一部が欠けたりして印字品質が低下する。一方、破断伸度が200%より高いと、熱軟化性層の聚集力が必要以上に高くなり、その結果、印字された文字はエッジシャープネスに欠け、またひげ状の糸引き現象を誘発する。

なお、二層以上の熱軟化性層を有する場合には、少なくとも最外層の熱軟化性層の破断伸度が上記の範囲内にあることが好ましく、すべての熱軟化性層の破断伸度が上記範囲内にあることが特

この剥離層は、特にホットメルト塗布法を採用して塗設することが好ましい。

ホットメルト塗布法は、この層を構成する成分を混合し、得られた混合物を溶融状態にして塗布する塗布する方法である。この場合に、加熱温度は、この層を形成する主成分である熱溶融性物質が溶融状態になればよく、通常は、150℃以下である。溶融した成分は、ワイヤーバーを用いた塗布法など公知の方法を採用して塗布することができる。

なお、この剥離層は、ホットメルト塗布法以外に、この層を形成する成分の有機溶剤に溶解もしくは分散させて有機溶剤溶液を調製しこれを塗布して調製することもでき、さらに、該形成成分の水性エマルジョンを調製してこれを塗布することにより調製することもできる。

熱軟化性層

本発明の感熱転写記録媒体には、上記の剥離層上に少なくとも一層の熱軟化性層が設けられている。

に好ましい。

熱軟化性層の破断伸度を上記範囲内とする方法としては、例えば、熱可塑性樹脂および熱溶融性物質の種類やその配合比率等を調製する方法を挙げることができる。

この熱軟化性層は、熱可塑性樹脂および熱軟化性物質を主成分とする層であるが、前記の剥離層とは異なり、これらの成分の内の熱可塑性樹脂の有する属性が支配的になる層である。したがって、この層の延伸伸度が上記範囲内になるようにし、さらに、着色剤を被転写媒体上に良好に定着させるためには、この層を形成する熱可塑性樹脂および熱軟化性物質の合計重量に対して、熱可塑性樹脂の含有率が、50重量%以上（好適には60～97重量%の範囲内）含まれるようにすることが好ましい。

この熱軟化性層の膜厚は、通常は、0.5～5.0μmの範囲内にある。特に乾燥膜が1.0～4.0μmの範囲内にあることが好ましい。

さらに、この熱軟化性層は、100℃における粘

度が400～8000cpsの範囲内にあることが好ましく、この範囲内になるように用いる熱溶融性物質および熱可塑性樹脂の種類、配合量等を特定するのがよい。

ここで使用する熱溶融性物質は、融点（柳木MPJ-2型による測定値）が40～150℃の固体または半固体状物質であることが好ましい。

具体的な例としては、カルナバロウ、木ロウ、オクリキュリーロウおよびエスバルロウ等の植物ロウ。

蜜ロウ、昆虫ロウ、セラックロウおよび熊ロウ等の動物ロウ。

パラフィンワックス、マイクロクリスタルワックス、ポリエチレンワックス、エステルワックスおよび酸ワックス等の石油ロウ。

モンタンロウ、オゾケライトおよびセレシン等の鉱物ロウ等のワックス類。

パルミチン酸、ステアリン酸、マルガリン酸およびベヘン酸等の高級脂肪酸。

パルミチルアルコール、ステアリルアルコー

天然ゴム、ステレンブタジエンゴム、イソブレンゴムおよびクロロブレンゴムなどのエラストマー類。

エステルガム、ロジンマレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂および木漆ロジン等のロジン誘導体、ならびに。

フェノール樹脂、テルペン樹脂、シクロペニタジエン樹脂および芳香族系炭化水素樹脂等の軟化点50～150℃の高分子化合物などを挙げることができる。

この中でも好ましい熱可塑性樹脂としては、アクリル系樹脂が挙げられる。

アクリル系樹脂は、たとえば、アクリル酸およびメタクリル酸等の一塩基性カルボン酸あるいはそのエステルと、これらと共に重合し得る少なくとも一種のモノマーとを乳化重合させることにより得られる。この際に使用するカルボン酸モノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸イソプロピルエステル、(メタ)アクリ

ル、ベヘニルアルコール、マルガニルアルコール、ミリシルアルコールおよびエイコサノール等の高級アルコール。

パルミチン酸セチル、パルミチン酸ミリシル、ステアリン酸セチルおよびステアリン酸ミリシル等の高級脂肪酸エステル。

アセトアミド、プロピオン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドおよびアミドワックス等のアミド類、ならびに。

ステアリルアミン、ベヘニルアミンおよびパルミチルアミン等の高級アミン類が挙げられ、これらは単独で用いられてもよいし併用してもよい。

本発明においては、これら熱溶融性物質の中でも、融点が40～150℃のワックス類が適宜に使用できる。

熱可塑性樹脂の例としては、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、ロジン系樹脂、アイオノマー樹脂および石油系樹脂等の樹脂類。

ル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸イソブチルエステル、(メタ)アクリル酸アミルエステル、(メタ)アクリル酸ヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸オクチルエステル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸デシルエステル、(メタ)アクリル酸ドデシルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルエステルおよび(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルエステル等が挙げられる。また共重合し得るモノマーとしては、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、無水マレイン酸、無水フマル酸、スチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、アクリロニトリル、ビニルトルエン、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメタクリルアミド、ビニルビリジンおよびN-ビニルビロリドン等が挙げられ、これらの一種あるいは二種以上より選ばれる。

また、熱可塑性樹脂として、ジエン系コポリ

マーも好適に使用できる。具体的には、ブタジエン、イソブレン、イソブチレンおよびクロロブレン等のジエン系モノマーと、上記共重合し得るモノマーとの乳化重合物を挙げることができ、この乳化重合物の具体的な例としては、ブタジエン-スチレン重合物、ブタジエン-スチレン-ビニルビリジン重合物、ブタジエン-アクリロニトリル重合物、クロロブレン-スチレン重合物およびクロロブレン-アクリロニトリル重合物等がある。

さらに、好ましいポリマーとしては、エチレン共重合体を挙げることができる。例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体およびエチレン-アクリル酸金属塩共重合体等である。

この熱軟化性層には、通常は着色剤が含まれている。着色剤としては、通常使用されている無機

上記の熱軟化性層は、熱可塑性樹脂および熱軟化性物質を含む水性エマルジョンを調整し、これを塗布する方法を採用することができる。

この水性エマルジョンは、熱軟化性物質および熱可塑性樹脂などの混合物の混合物を調整し、この混合物を公知の方法に従って乳化させることにより調整することができる。また、上記熱軟化性物質および熱可塑性樹脂をそれぞれ個別に乳化して得られた水性エマルジョンを混合することにより調整することもできる。

たとえば、熱溶融性物質および熱可塑性樹脂などの水性エマルジョンは、乳化剤を含有する系で、転相法、高圧乳化法、超音波分散法等の既存の方法で水中に乳化させることにより、調整することができる。乳化剤としては、ノニオン系乳化剤、アニオン系乳化剤、カチオン系乳化剤および非イオン系乳化剤のいずれでも使用することができる。

この水性エマルジョンには、乳化剤のほかにフッ素系界面活性剤を含有させるのが良い。フッ素系界面活性剤によって熱軟化性層のプロッキン

顔料および有機顔料などの顔料ならびに染料を使用することができる。

前記無機顔料の例としては、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化亜鉛、ブルシアンブルー、酸化カドミウム、酸化鉄ならびに鉛、亜鉛、バリウムおよびカルシウムのクロム酸塩などが挙げられる。前記有機顔料の例としては、アゾ系、チオインジゴ系、アントラキノン系、アントアンスロシ系、トリフェンジオキサジン系の顔料、バット染料顔料、フタロシアニン顔料、例えば鋼フタロシアニンおよびその誘導体ならびにキナクリドン顔料などがある。

有機染料の例としては、耐性染料、直接染料、分散染料、油溶性染料および含金属油溶性染料などが挙げられる。

熱軟化性層において、着色剤は、通常の範囲（たとえば、この層における熱溶融性物質と熱軟化性物質との合計重量に対して5～35重量%、好適には5～28重量%）の範囲内で使用することができる。

グ現象を有効に防止するとの作用が向上する。

この層におけるフッ素系界面活性剤の含有率は、熱軟化性層の全固形分に対し、0.05～3重量%であるのが好ましい。

また、この水性エマルジョンは、粘度を調整するため、たとえばポリアクリル酸ナトリウムのような増粘剤、コロイダルシリカの如き表面すべり性を向上させる物質を含有していてもよい。その他の水性エマルジョンには、その水相に、水溶性ポリマーを追加しても良い。たとえば、ポリビニルビロидン、ポリビニルアルコール、水溶性ポリウレタン、水溶性アクリル、水溶性ポリエステルおよび水溶性ポリアミドを水溶性ポリマーの代表例として挙げることができる。

こうして調整した水性エマルジョンを上記の剝離層の上に少なくとも一層塗布する際の塗設方法には特に限界はなく、たとえばワイヤバーなどを用いた方法等公知の方法を採用することができる。

なお、熱軟化性層が二層以上ある場合には、少

プリンター（24ドットシリアルヘッド、プラテン圧250g/ヘッド、印加エネルギー-30mJ/ヘッド）を用いて、毎秒20字の印字速度でラフペーパー（ランカスター・ボンド紙、ベック平滑度2秒）に記録（印字）し、印字品質を評価したところ、カスレ、滲み、地汚れがないが、糸引きを伴なうエッジシャープネスに欠ける印字であった。

（実施例1）

比較例1で用いた熱軟化性層塗布組成物の代わりに、下記に示す熱軟化性層塗布組成物を用いた以外は同様にして感熱転写記録媒体を製造した。

熱軟化性層塗布組成物

アクリル水系エマルジョン	35部
ロジン水系エマルジョン	30部
バラフィン水系エマルジョン	10部

（融点70℃のバラフィンワックスを水に

乳化させたエマルジョン	10部
カーボンブラック水分散物	25部

この感熱転写記録媒体につき、比較例1と同様にして温度と破断伸度との関係を測定したとこ

にして温度と破断伸度との関係を測定したところ、27℃における熱軟化性層の破断伸度は75%であった。

結果を第1図に示す。

次いで、得られた感熱転写記録媒体を用いて実施例1と同様にして印字品質を評価したところ、カスレ、滲み、地汚れの少ない鮮明な印字が得られた。

（比較例2）

比較例1で用いた熱軟化性層塗布組成物の代わりに、下記に示す熱軟化性塗布組成物を用いた以外は同様にして感熱転写記録媒体を製造した。

熱軟化性塗布組成物

アクリル水系エマルジョン	
〔商品名「ポンコート3226」〕	25部
ロジン水系エマルジョン	10部
バラフィン水系エマルジョン	
（融点70℃のバラフィンワックスを	
水に乳化させたエマルジョン	40部
カーボンブラック水分散物	25部

ろ、27℃における熱軟化性層の破断伸度は180%であった。

結果を第1図に示す。

次いで、得られた感熱転写記録媒体を用いて実施例1と同様にして印字品質を評価したところ、カスレ、滲み、地汚れの少ない鮮明な印字が得られた。

（実施例2）

比較例1で用いた熱軟化性層塗布組成物の代わりに、下記に示す熱軟化性層塗布組成物を用いた以外は同様にして感熱転写記録媒体を製造した。

熱軟化性層塗布組成物

エチレン-酢酸ビニル系共重合体	
水系エマルジョン	25部
アクリル水系エマルジョン	20部
バラフィン水系エマルジョン	
（融点70℃のバラフィンワックスを水に	
乳化させたエマルジョン	30部
カーボンブラック水分散物	25部

この感熱転写記録媒体につき、比較例1と同様にして温度と破断伸度との関係を測定したところ、27℃における熱軟化性層の破断伸度は44%であった。

結果を第1図に示す。

次いで、得られた感熱転写記録媒体を用いて実施例1と同様にして印字品質を評価したところ、カスレ、滲み、地汚れが生じ、鮮明な印字は得られなかった。

（実施例3）

比較例1で用いた熱軟化性層塗布組成物の代わりに、下記に示す熱軟化性層塗布組成物を用いた以外は同様にして感熱転写記録媒体を製造した。

熱軟化性層塗布組成物

アクリル系水系エマルジョン	15部
水溶性ポリエステル樹脂	15部
アクリル水系エマルジョン	20部
カルナバワックス水系エマルジョン	10部
テルペン樹脂水系エマルジョン	25部
カーボンブラック水分散物	25部

この感熱転写記録媒体につき、比較例1と同様にして温度と破断伸度との関係を測定したところ、27°Cにおける熱軟化性層の破断伸度は110%であった。

結果を第1図に示す。

次いで、得られた感熱転写記録媒体を用いて実施例1と同様にして印字品質を評価したところ、カスレ、滲み、地汚れの少ない鮮明な印字が得られた。

以上のように27°Cにおける熱軟化性層の破断伸度が70~200%の範囲内にある場合に良好な印字を行なうことができる。

なお、20°Cにおける収集力は、比較例1の熱軟化性層が最大で180kg/cm²、実施例1の熱軟化性層の収集力は、100kg/cm²、実施例2の熱軟化性層の収集力は、80kg/cm²であった。この結果から表面平滑度の低い感熱転写媒体に対する印字性は、熱軟化性層の収集力よりも破断伸度によって影響を受けることが明らかである。

さらに、本発明者の赤外線吸収スペクトルデータからの

シェミレーションによれば、現在最も広範に使用されているサーマルトランスファープリンターの印字条件においては、10°C弱(正確には通常は27°C)が、熱軟化性層の剥離温度であり、27°Cにおける熱軟化性層の破断伸度が印字品質に対して重大な影響を及ぼすことと相関する。

すなわち、ラフペーパーにボイドを発生させることなく、印字を行なうためには熱軟化性層が支持体から離脱する際の物性が非常に重要である。殊にサーマルトランスファープリンターを用いた場合には、その原理から加熱されて軟化状態になった熱軟化性層は、室温にまで冷却される以前に剥離層から離脱する。従って、この剥離する際の温度における熱軟化性層の破断伸度が最も重要な因子であることが解る。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの感熱転写記録媒体を構成する熱軟化性層における温度と破断伸度との関係を示すグラフである。

第1図

